

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

流動性コロイド結晶体及びそれを用いる3次元粒子整合体の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、固-液コロイド分散体からなる流動性コロイド結晶体に関し、より詳細には、有機ポリマー又は無機ポリマーのコロイド粒子サイズの球状微粒子から形成され、固-液コロイド分散系で流動性を有するコロイド粒子整合体であって、その粒子整合体が有する諸特性として例えば、照射する可視光線、紫外線及び赤外線に対して、優れる特性反射スペクトルを呈する新規な流動性コロイド結晶体に関する。

また、本発明は、そのコロイド結晶体を乾燥させて、分散質である有機又は無機の球状微粒子を、縦・横方向に規則的に整合させる3次元粒子整合体の製造方法に関する。

さらに、本発明は、このような3次元粒子整合体の製造に際して、組成的にも構造的にも均質で、その構造的均質さに基いて各種の特性を発揮させる球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法およびこの方法により得られる3次元粒子整合体に関する。

[0002] またさらには、本発明は、分散質としての球状微粒子を特定することにより、鮮明な有彩光発色、優れる紫外線反射性又は優れる赤外線反射性を発揮する特定球状微粒子を用いた3次元粒子整合体の製造方法およびこの製造方法により得られる3次元粒子整合体、その鮮明な有彩光発色、優れる紫外線反射性又は優れる赤外線反射性を発揮する特定球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜を製造する方法に関する。

背景技術

[0003] 従来から、人が色（又はカラー）を視感する場合には、カラーテレビのように、電子ビームの照射を受けて生じたR、G、Bの三種の蛍光物質が光の3原色光源を放出して有彩光色を視感させる光源色により色を視感するが、この他に、微細粒の集合体又はその膜状集合体とされた染料又は顔料からなる染顔料物質に太陽光又は白色光を照射すると、特定の可視光波長が染顔料物質に吸収されて物体色である有彩色

を視感させることができる。このような色を視感させる光源色又は物体色の視感に際しても、光が照射された物質系の構造特性、表面特性として特定波長領域の可視光を吸収するか、透過するか、反射させるかして、透過色、吸収色又は反射色の何れかが優先されて、特定の有彩色として我々が目に視感する。また、物質系に太陽光又は白色光が照射されて、虹の光の屈折、液晶の光回折、青空、夕焼けの光散乱及び水面の油膜、シャボン玉、オパールの干渉色等の何れも微細粒の集合系又は分散系に係わる物質特性と言える。

[0004] このような物質系の構造特性、表面特性として、例えば、視感色に係わって、特開2001-206719号公報(特許文献1)には、染顔料物質の物体色又は光源色でもない、顔料等の着色材を全く用いない単分散酸化チタン粒子を基材上に堆積させた薄膜状体(単分散酸化チタンの単層及び多層薄膜)は、その粒子の粒径に応じて、その外観色調が、赤色系から青色系の干渉色調になることが記載されている。また、特開2001-239661号公報(特許文献2)には、干渉による着色光が明瞭に見えるようにするために、黒色或いは暗色である合成樹脂等の撥液性の下地層表面上に、乾燥処理によって光透過性を有する数平均粒子径100〜1000nmの単分散固体微粒子を凝集配列させた規則的周期構造物からなる付着物は、光干渉発色の明瞭な単色光を呈することが記載されている。その無着色の単分散の光透過性の固体微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ・アルミナ、チタニア・セレン等の無機酸化物微粒子や、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂等の有機ポリマー微粒子が挙げられている。従って、特開2001-206719号公報及び特開2001-239661号公報に記載される何れもが、コロイド粒子サイズの微細粒子が、規則的に分散、集合、積層している物質系の構造特性、表面特性として視感色を呈するものである。

[0005] また、従来から、球状単分散微細粒子を分散質として分散する固-液分散サスペンションを用いて、流込み、噴霧、塗布、泳動等で粒子を配列・整合・乾燥・固定させて、平坦な下地部材上に分散質の球状微粒子を、縦・横方向に規則的に配列して粒子状積層体を製造する方法が種々提案されている。このように微細球状粒子を規則的に配列させることで、その粒子状積層体においては、その構成粒子素材が有する

諸特性等に基づいて各種の表面特性が発現することが期待され、特にその構成粒子サイズがサブミクロンオーダー、ナノオーダーのような極微細粒子になれば、それだけ微細表面によって発揮される表面特性もより明確になり、また、新しい表面機能を発揮させる機能素材として期待される。

そこで、その表面特性として、近年、色材として色を視感させるに、染料又は顔料なる染顔料物質による物体色又はカラーテレビのような光源色の他に、例えば、上記特開2001-206719号公報に提案されているように、顔料等の着色材を用いない単分散酸化チタン粒子を基材上に堆積させた薄膜において、その粒子の粒径に応じて、その外観色調が、赤色系から青色系の干渉色調になる単分散酸化チタンの単層及び多層薄膜が提案されている。また、その単分散酸化チタンの粒径を制御することでその大きさに準じて、その外観干渉光色調が、赤色系から青色系に自在に調製できる単分散酸化チタンの薄膜が形成されていることも記載されている。また、上記特開2001-239661号公報には、干渉による着色光が明瞭に視感させるために、標準色立体において、明度が6以下で、彩度が8以下の黒色或いは暗色である合成樹脂等の撥液性の下地層表面上に、光透過性の単分散の固体微粒子を凝集配列させた規則的周期構造物からなる付着物が、光干渉発色として明瞭な単色光を呈することが記載されている。この付着物を構成する無着色の固体微粒子は、単分散粒子であって、このような固体微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ・アルミナ、チタニア・セレン等の無機酸化物微粒子；(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂等の有機ポリマー微粒子が挙げられている。また、この固体微粒子の数平均粒子径は、100nm〜1 μ mの範囲にあると記載されている。さらに、特開平04-213334号公報(特許文献3)には、乳化重合法等で調製された200〜700nmの球状単分散ポリマー粒子が分散する固-液サスペンションを、透析処理でサスペンション中の電解質を実質的に除去させて、この球状単分散ポリマー粒子に電気二重層を形成させてなるサスペンションを静置して乾燥(60℃温度下)させることにより、有機高分子の球状単分散粒子からなる多層積層秩序配列構造物を形成させ、次いで、配列する相接触する粒子間を化学的に固定化させてなる多層積層秩序配列構造物の製造方法が記載されている。

以上のような状況下にあつて、このような物質系の構造特性、表面特性としての発色性に関しては、本発明者らも、既に、予め染顔料で灰色ー黒色等の黒色系の無彩色に着色させた粒子径が数百nmのコロイド粒子・サイズの有機又は無機の単分散球状粒子を分散させた水性分散体を調製し、この水性分散体(又はサスペンション)を用いて、所定厚のグリーンシート(又はサスペンション層)を形成させた後、十分に乾燥させて、黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子を、縦及び横方向に密に整合させて乾燥粒子状積層物を形成することを提案している。この乾燥物系の粒子状積層物面は、例えば、可視光波長領域380ー780nmの自然光(又は白色光)の照射下に、目に視感される垂直反射光色が、これら球状粒子の特定の粒子径によって、赤、緑、青等の深み感のある鮮明な有彩光色を呈する光発色部材となるものである。

[0006] 従つて、この乾燥物系の有彩光色を発する光発色部材は、下記(1)ー(3)なる要件を有し、従来の着色染顔料等の物体色や又はカラーテレビ等の発光光源色とは明確に区別され、可視光照射下に鮮明な有彩光色を視感させるものである。本発明者らは、このような光発色部材を構造色発色部材と称している。

(1) その有彩光色が視感させる乾燥物系の積層物表面は、上述する如く有機又は無機の少なくとも灰色、黒褐色、黒色等の黒色系無彩色の単分散球状粒子が、縦及び横方向に整合する3次元粒子状積層物である。

(2) この黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子は、体積基準で表す平均粒子径(d)が130ー350nmの範囲にあるコロイド粒子サイズの特定粒子径を有する球状微粒子である。

(3) 乾燥物系の粒子状積層物を形成する特定粒子径を有する単分散球状粒子に起因して、その粒子状積層物表面は、可視光照射下に、構造特性としてその特定する粒子径に係わつて、分光反射スペクトルに基づく、紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等のスペクトル有彩光色を呈する。

[0007] ところで、従来から、コロイド粒子サイズの微細粒が分散する固ー液サスペンションを用いて、微細粒子を乾燥物させて、その集合体、積層体を形成させる乾燥法が検討されている。しかるに、このような相当厚を有する固ー液分散体(又はサスペンション

層)を乾燥させると、乾燥の進行に伴って分散質コロイド粒子は、凝集整合(配列)されながら、通常、このような表面には、乾燥収縮による亀裂を発生させる傾向にある。しかも、このような乾燥亀裂を発生させる傾向は、乾燥占有面であるこのサスペンション層面が大きければなるほど、また、そのサスペンション層厚が厚くなればなるほど、亀裂を発生させる傾向にあるのが一般的である。

すなわち、このような固-液サスペンションの乾燥に際しては、通常、その表面には肉眼で目視され難い $1\mu\text{m}$ 幅程度の亀裂から、容易に目視できる mm 幅程度の亀裂が、乾燥の進行と共に無数に発生する。このような微粒子が分散する水性又は油性分散系の表面では、水又は有機溶媒が蒸発するのに伴ってサスペンド微粒子は毛管力で凝集配列すると共に、微粒子間に介在する分散媒(又は予めバインダー樹脂分を含有する分散媒であってもよい。)は、乾燥収縮して一様な表面を維持することができなくなり、その収縮相当分が残留して亀裂となるのである。

また、従来の構造色光発色部材においては、その発色表面には全く亀裂発生が見られないものであっても、粒子整合体内には、特に粒子配列の縦・横方向に沿って、充分に整合されない層が混在していたり、また、異なる方向に整合されてなる粒子整合体面が混在する等の傾向から、粒子状整合体として異なる粒子構造体が混在し粒子整合体として、その純度が未だ充分満足されるに至っていないのが実状である。

さらに、固-液サスペンションを乾燥させると、分散粒子は乾燥によって凝集して集合体を形成させるが、通常、このような固-液サスペンション表面(又は分散体表面)には、乾燥収縮によって亀裂を発生させる傾向にある。しかも、このような乾燥亀裂を発生させる傾向は、乾燥占有面であるこのサスペンション層面が大きければなるほど、また、そのサスペンション層厚が厚くなればなるほど、亀裂を発生させる傾向にあるのが一般的である。

[0008] すなわち、このような固-液サスペンションを乾燥させると、通常、その表面には肉眼で目視され難い $1\mu\text{m}$ 幅程度の亀裂から、容易に目視できる mm 幅程度に発達した亀裂が、乾燥の進捗と共に無数に発生する。このような微細粒子がサスペンドする水性又は油性の固-液分散体の表面では、水又は有機溶媒が蒸発するに伴いサスペンド微細粒子が毛管力で凝集集合すると共に、微細粒子間に介在する分散媒(又

は予めバインダー樹脂分を含有する分散媒であってもよい。)は、乾燥収縮によって一様な表面を維持させ難くなって、その収縮相当分が亀裂として残留する傾向にある。

[0009] そこで、本発明者らは、先の出願特許である特願2003-59210号明細書(特許文献4)においては、このような固-液サスペンション中のコロイド粒子サイズの球状微粒子を3次元粒子整合体にするに際して、非乾燥物系で凝集・整合させる方法を提案している。この方法は、上記のようなコロイド粒子が分散するサスペンション中に対向する一対の電極板を浸漬させて、電気泳動下に電極板上に粒子状積層物を泳動堆積(又は電着)させて、乾燥による収縮亀裂の虞のない粒子整合を可能にする方法である。

その電気泳動下に整合させてなる3次元粒子整合体である粒子状積層物を泳動堆積体は、鮮明な有彩光色を発色する光発色部材であって、あくまで非乾燥系に形成されている3次元粒子整合体である。

さらに、本発明者らは、先の出願特許である特願2003-73123号明細書(特許文献5)においては、メッシュ材のように目開き基準で表して50〜170 μm 幅で、その深堀のアスペクト比が0.4〜0.8の範囲にある深堀区分けが、平面方向に規則的に配列するシートをカラー発色基材シートと称して、設けた平坦な下地部材上に、コロイド粒子が分散する固-液サスペンションを流し込み、所定厚のスぺンション層を形成させ、50〜60℃で乾燥させることで、乾燥による収縮亀裂発生を効果的に防止させ、同様に鮮明な有彩光色を発色する粒子状積層物なる光発色部材であることを提案している。

[0010] すなわち、本発明者らが上記の明細書で提案している粒子状積層物なる光発色部材とは、

(1)その有彩光色が視感される粒子状積層物表面は、有機又は無機の黒色系無彩色である単分散球状粒子が、縦及び横方向に規則的に整合されている粒子状積層物である。

(2)また、このような積層物表面を形成する有機又は無機の球状粒子は、少なくとも灰色、黒褐色、黒色等の黒色系無彩色の単分散球状粒子である。

(3) 更には、この黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子は、体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmの範囲にある特定の粒子径を有している。

(4) また、光発色部材の粒子状積層物を形成する、例えば、有機ポリマー球状粒子に係わる表面に、可視光線が照射されて視感される垂直反射光色は、紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等の色みに深み感のある有彩光色である。

(5) また、視感されるこれらの垂直反射光色種は、例えば、単分散球状粒子が(メタ)アクリル系ポリマーにおいては、下記に示すように、特定の平均粒子径(d)との関係を有するものである。

(I) $d=160\sim170\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が紫色系(P)で、

(II) $d=180\sim195\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が青色系(B)で、

(III) $d=200\sim230\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が緑色系(G)で、

(IV) $d=240\sim260\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が黄色系(Y)で、

(V) $d=270\sim290\text{nm}$ の範囲においては、発色する有彩光色が赤色系(R)である。

[0011] しかしながら、従来から提案されている固-液サスペンションを乾燥させて分散質粒子が配列整合されて形成される粒子状積層物(又は3次元粒子整合体)には、その表面には全く亀裂発生が見られないものであっても、粒子整合体内には、特に粒子配列の縦・横方向に沿って、十分に整合されていない層が混在していたり、また、異なる方向に整合されて異なる粒子整合体面を混在させる傾向にあつて、粒子整合体として構造的な均質さを欠き、その粒子整合体の不均質さ及び欠陥構造に係わって発揮される特性においても、未だ充分満足されるに至っていないのが実状である。

以上のような状況において本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、平均粒子径が200nmで、黒色無彩色の単分散球状粒子で、しかも、粒子中には高濃度にカルボキシル基を含有するアクリル系ポリマーコロイド粒子を用いて水性サスペンションを調製した。このサスペンションの電気伝導度は $4000\mu\text{S}/\text{cm}$ であったが、透析処理によって電気伝導度で表して $400\mu\text{S}/\text{cm}$ に低減させた後、コロイド粒子としての体積濃度を約42%に濃縮させたところ、このサスペンド・コロイド粒子が分散する固-液コロイド分散体が、鮮やかな赤色の有彩光色を視感させることを見出して、本発明を完成させるに至った。

特許文献1:特開2001-239661号公報

特許文献2:特開2001-206719号公報

特許文献3:特開平04-213334号公報

特許文献4:特願2003-59210号明細書

特許文献5:特願2003-73123号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、固-液コロイド分散体からなる流動性コロイド結晶体であって、有機ポリマー又は無機ポリマーのコロイド粒子サイズの球状微粒子から形成される流動性を有するコロイド粒子整合体であり、照射する可視光線、紫外線及び赤外線などに対して、優れる特性反射スペクトルを呈する新規な流動性コロイド結晶体を提供することを目的としている。

さらに、本発明は、上記のような新規な流動性コロイド結晶体を製造する方法を提供することを目的としている。

本発明は、粒子配列構造体として著しく均質である3次元粒子整合体を用いる球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決する手段

- [0013] 本発明の流動性コロイド結晶体は、単分散性の球状コロイド粒子を分散質とする固-液コロイド分散体からなる流動性を有するコロイド粒子整合体において、

前記球状コロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が $30\mu\text{m}$ を超えない有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の分散質球状コロイド粒子で、

前記固-液コロイド分散体中には、体積基準で表す分散濃度が20%以上で、70%を超えない分散質と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含み、

且つ電気伝導度で表して $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を有する前記固-液コロイド分散体中における前記分散質球状コロイド粒子の周辺には、前記分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)を有し、

且つ前記分散質球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向

に格子状に整合する粒子配列構造体として流動性を呈する3次元コロイド粒子整合体を形成していることを特徴としている。

さらに、この分散質の球状コロイド粒子は、体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmである灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体であり、該3次元コロイド粒子整合体が、自然光又は白色光の照射下に特性反射スペクトルに基づく鮮明な有彩光分光発色を呈するものであることが好ましい。

さらに、本発明の流動性コロイド結晶体は、視感される前記有彩光分光発色が、前記3次元コロイド粒子整合体面の垂直光色として前記粒子間距離(L)に関して下記(I)〜(V)に記載する何れかの関係を有するものであることが好ましい。

- (I) (L) = 160〜170nmの範囲で前記有彩光発色が鮮明な紫色系(P)で、
- (II) (L) = 180〜195nmの範囲で前記有彩光発色が鮮明な青色系(B)で、
- (III) (L) = 200〜230nmの範囲で前記有彩光発色が鮮明な緑色系(G)で、
- (IV) (L) = 240〜260nmの範囲で前記有彩光発色が鮮明な黄色系(Y)で、
- (V) (L) = 270〜290nmの範囲で前記有彩光発色が鮮明な赤色系(R)である。

また、前記分散質のコロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmの有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体が、波長400nm以下の紫外線照射下に特性反射スペクトルに基づく紫外線反射性を呈するものであることが好ましい。

さらに、前記分散質のコロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmの有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体が、波長800〜1500nmの赤外線照射下に特性反射スペクトルに基づく赤外線反射性を呈するものであることが好ましい。

本発明において、前記分散質のコロイド粒子は、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることが好ましい。

上記のような3次元粒子整合体は、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)

が $30\mu\text{m}$ を超えない有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、コロイド粒子の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ電気伝導度で表して $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を有する前記固-液コロイド分散体中における前記分散質球状コロイド粒子の周辺には、前記分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)を有し、且つ前記分散質球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に格子状に整合する粒子配列構造体として流動性を呈する3次元コロイド粒子整合体を形成していることを特徴とする流動性コロイド結晶体(S-1)を調製し、

次いで、サスペンション(S-1)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝し乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成し、

次いで、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなることにより製造することができる(本発明の第1の製造方法)。

さらに、本発明の3次元粒子整合体は、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が $130\sim 350\text{nm}$ である灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒である水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-2)を調製し、

次いで、サスペンション(S-2)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(n_P)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(n_B)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の

何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させることにより製造することができる(本発明の第2の製造方法)。

また、本発明の3次元粒子整合体は、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒である水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、前記分散質の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-3)を調製し、

次いで、サスペンション(S-3)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(n_P)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(n_B)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなることにより製造することができる(本発明の第3の製造方法)。

さらにまた、本発明の3次元粒子整合体は、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-4)を調製し、

次いで、サスペンション(S-4)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(n_P)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(n_B)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させることにより製造することができる(

本発明の第4の製造方法)。

上記本発明の製造方法において、バインダーは、 $|n_P - n_B| \geq 0.05$ なる関係を満足する透明性バインダーであることが好ましい。

さらに、上記本発明の製造方法において、グリーンシートを、ステンレス製、フッ素樹脂製及びナイロン製から選ばれるメッシュ材で、且つ前記メッシュ材の前記深堀区分けが、目開き基準で表して1〜10mmで、アスペクト比が0.4〜0.8の範囲にある支持部材上に形成させることが好ましい。

上記本発明の製造方法において、単分散球状微粒子は、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることが好ましい。

さらに本発明球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜の製造方法は、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が0.01〜30 μm である有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、前記分散質が体積基準濃度で表して20%以上で70%を超えない分散濃度で、且つ固-液分散体としての電気伝導度が2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-5)を調製させ、

ガラス板、プラスチック板、鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、セラミックス板、木板、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に前記流動性コロイド結晶体(S-5)を塗工させ、

次いで、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝し乾燥させて、前記塗板上に縦・横方向に規則的に配列する球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ

次いで、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて前記球状微粒子の3次元粒子整合体を塗工膜としてバインダー固定させることを特徴としている。

[0014] 本発明によれば、単分散性の球状コロイド粒子が分散質として分散する固-液コロイド分散体からなる粒子配列構造体で、固-液コロイド分散体として明確に流動性を有する3次元粒子整合体である単分散性球状コロイド粒子からなる流動性コロイド結

晶体が得られる。すなわち、分散質球状コロイド粒子は、体積基準で表す平均粒子径(d)が数 μm を超えない有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の球状コロイド粒子である。

この固-液コロイド分散体中には、分散質球状コロイド粒子が、体積基準で表す分散濃度として20%以上で、70%を超えない濃度で、水系又は溶解水を含む非水系の分散媒溶液に分散している。

また、電気伝導度で表して $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を有する固-液コロイド分散体中の分散質球状コロイド粒子周辺には、分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)が形成されている。

[0015] このコロイド結晶体中の分散質球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に格子状に整合する粒子配列構造体として、しかも、流動性を呈する3次元コロイド粒子整合体を形成している流動性コロイド結晶体である。

そして、この流動性コロイド結晶体中に分散質として分散する単分散性の球状微粒子を、例えば、平坦な下地部材上に整合させて、走査型電子顕微鏡写真像で観察すると、球状微粒子が、縦・横方向に規則的に配列・整合されて、しかも、異なる粒子配列を形成する粒子整合体が、略皆無で3次元粒子整合体である粒子配列構造体として著しく均質である球状微粒子の3次元粒子整合体を得られる。

すなわち、本発明による「第1の製造方法」として、分散質が体積基準の平均粒子径 $0.01\sim 30\mu\text{m}$ にある有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子である前記流動性コロイド結晶体(S-1)を調製し、次いで、サスペンション(S-1)のグリーンシートを形成させた後、少なくとも固-液分散体中の分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させる。

これによって、形成させたグリーンシートには、単分散性の球状微粒子が、縦・横方向に規則的に整合する3次元粒子整合体(SPL-1)を形成する。

[0016] 次いで、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように、重合性有機モノマー液又は有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを塗布又は散布させた後、重合又は硬化させることで、3次元粒子整合体(SPL-1)の均質

な粒子配列を乱すことなく安定な粒子配列構造体として、これらのバインダーで封止されている球状微粒子の3次元粒子整合体を製造することができる。

また、本発明によれば、固-液サスペンション中に分散質として分散する単分散性の球状微粒子として、灰色-黒色である黒色系無彩色粒子の特定球状微粒子を、例えば、平坦な下地上に整合させて、走査型電子顕微鏡写真像で観察すると、この黒色系無彩色の特定球状微粒子が、縦・横方向に規則的に整合されて、しかも、異なる粒子配列からなる粒子整合体が、略皆無である3次元粒子整合体であって、しかも、自然光又は白色光の照射下に特性反射スペクトルに基づく鮮明な有彩光発色を呈していることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体を製造することができる。

[0017] すなわち、本発明による「第2の製造方法」として、分散質が平均粒子径130〜350 nmの特定範囲にある灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色の有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散特定球状微粒子である前記流動性コロイド結晶体(S-2)を調製する。

次いで、サスペンション(S-2)のグリーンシートを形成させた後、少なくとも固-液分散体中の分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に整合する特定球状微粒子の3次元粒子整合体(SPL-2)を形成する。

次いで、この分散粒子の特定球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなる有機樹脂バインダー又は無機バインダーで封止されている特定球状微粒子の3次元粒子整合体(SPL-2)は、自然光又は白色光の照射下に特性反射スペクトルに基づく鮮明な有彩光発色を呈する特定球状微粒子からなる有彩光発色3次元粒子整合体を製造することができる。

[0018] また、本発明によれば、固-液サスペンション中に分散質として分散する単分散性の球状微粒子として、体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmの特定範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状微粒子を、例えば、平坦

な下地上に整合させて、走査型電子顕微鏡写真像で観察すると、この特定球状微粒子が、縦・横方向に規則的に整合されて、しかも、異なる粒子配列からなる粒子整合体が、略皆無である3次元粒子整合体であって、しかも、400nm以下の紫外線照射下に特性反射スペクトルを呈して、優れる紫外線反射性を発揮する球状微粒子の3次元粒子整合体を製造することができる。

すなわち、本発明による「第3の製造方法」として、分散質が平均粒子径10〜130 nmの特定範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子からなる前記コロイド結晶体(S-3)を調製する。

[0019] 次いで、サスペンション(S-3)のグリーンシートを形成させ、分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に整合する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液を、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなる有機樹脂バインダー又は無機バインダーで封止させる3次元粒子整合体が、波長400nm以下の紫外線照射下に特性反射スペクトルに基づく紫外線反射性を発揮する特定球状微粒子からなる紫外線反射3次元粒子整合体を製造することができる。

本発明によれば、固-液サスペンション中に分散質として分散する単分散性の球状微粒子として、体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの特定球状微粒子を、例えば、平坦な下地上に整合させて、走査型電子顕微鏡写真像で観察すると、この特定球状微粒子が、縦・横方向に規則的に配列・整合されて、しかも、異なる粒子配列からなる粒子整合体が、略皆無である3次元粒子整合体であって、しかも、波長800〜1500nmの赤外線照射下に特性反射スペクトルを呈して、優れる赤外線反射性を発揮する球状微粒子の3次元粒子整合体を製造することができる。

[0020] すなわち、本発明による「第4の製造方法」として、分散質が平均粒子径350〜800 nmの特定範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子からなる前記コロイド結晶体(S-4)を調製する。

次いで、サスペンション(S-4)のグリーンシートを形成させ、分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に整合する球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなる有機樹脂バインダー又は無機バインダーで封止される3次元粒子整合体は、波長800〜1500nmの赤外線照射下に特性反射スペクトルに基づく赤外線反射性を発揮する特定球状微粒子からなる赤外線反射3次元粒子整合体を製造することができる。

すなわち、

本発明によれば、上記する球状微粒子の3次元粒子整合体の「第1の製造方法」を用いて得られるサスペンション(S-1)を塗工液として塗板上に塗工させてなる構造的に均質な表面特性を発揮する球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜を製造する。

すなわち、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が0.01〜30 μ mである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体としての電気伝導度が2000 μ S/cm以下であるサスペンション(S-1)を調製する。

[0021] 次いで、サスペンション(S-1)を塗工液として、ガラス板、プラスチック板、鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、セラミックス板、木板、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に塗工させて、サスペンション(S-1)のグリーンシートを塗工形成させる。

次いで、グリーンシート中の分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、塗板上の塗工形成させたグリーンシートに縦・横方向に規則的に整合する球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて有機樹脂バインダー又は無機バインダーで球状微粒子の3次元粒子整合体を塗工膜として固定されて球状微粒子の3次元粒子

整合体塗工膜が得られる。

- [0022] また、本発明によれば、上記する球状微粒子の3次元粒子整合体の「第2の製造方法」を用いて得られるサスペンション(S-2)を塗工液に用いて塗板上に塗工させて、塗工膜が均質な特定球状微粒子の3次元粒子整合体であって、自然光又は白色光の照射下に鮮明な有彩光発色を呈する特定球状微粒子の有彩光発色3次元粒子整合体塗工膜が得られる。

すなわち、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmである灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色の有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定する球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるサスペンション(S-2)を調製する。

- [0023] 次に、サスペンション(S-2)を塗工液としてガラス板、プラスチック板、鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、セラミックス板、木板、毛皮シート、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に塗工させて、サスペンション(S-2)のグリーンシートを塗工形成させる。

次に、グリーンシート中の分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、塗板上に塗工形成させたグリーンシートに縦・横方向に規則的に整合する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次に、球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて、自然光又は白色光の照射下に特性反射スペクトルに基づく鮮明な有彩光発色を呈する3次元粒子整合体の塗工膜として固定されて特定球状微粒子の有彩光発色性3次元粒子整合体塗工膜が得られる。

- [0024] また、本発明によれば、上記する球状微粒子の3次元粒子整合体の「第3の製造方法」を用いて得られるサスペンション(S-3)を塗工液に用いて塗板上に塗工させて、塗工膜が均質な球状微粒子の3次元粒子整合体であって、波長400nm以下の紫外

線照射下に特性反射スペクトルに基づく紫外線反射性を発揮させる特定球状微粒子からなる3次元粒子整合体塗工膜の製造方法を提供する。

すなわち、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmの特定範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定する球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下であるサスペンション(S-3)を調製する。

[0025] 次いで、サスペンション(S-3)を塗工液としてガラス板、プラスチック板、鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、セラミックス板、木板、毛皮シート、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に塗工させて、サスペンション(S-3)のグリーンシートを塗工形成させる。

次いで、グリーンシート中の分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、塗板上に縦・横方向に規則的に整合する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて、波長400nm以下の紫外線照射下に特性反射スペクトルに基づく紫外線反射性3次元粒子整合体の塗工膜として固定されて球状微粒子の紫外線反射3次元粒子整合体塗工膜が調製される。

[0026] 更にまた、本発明によれば、上記する球状微粒子の3次元粒子整合体の「第4の製造方法」を用いて得られるサスペンション(S-4)を塗工液に用いて塗板上に塗工させて、塗工膜が均質な球状微粒子の3次元粒子整合体であって、波長800nm以上の赤外線反射性を発揮させる球状微粒子の赤外線反射性3次元粒子整合体塗工膜の製造方法を提供する。

すなわち、分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20

%以上70%以下であり、且つ電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下であるサスペンション(S-4)を調製する。

- [0027] 次いで、サスペンション(S-4)を塗工液として、ガラス板、プラスチック板、鋼板、ステンレス板、セラミックス板、木板、毛皮シート、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に塗工させて、サスペンション(S-4)のグリーンシートを塗工形成させる。

次いで、グリーンシート中に含有する分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、塗板上に縦・横方向に規則的に整合する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させる。

次いで、球状微粒子の屈折率(n_P)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(n_B)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて、波長 $800nm \sim 1500nm$ の赤外線照射下に特性反射スペクトルに基づく赤外線反射性を発揮する3次元粒子整合体の塗工膜として固定されて特定球状微粒子の赤外線反射性3次元粒子整合体塗工膜が得られる。

- [0028] 上記のように、本発明者らの検討によれば、上記した本発明による球状微粒子が3次元方向に整合されてなる粒子配列構造体が著しく均質な構造体として安定に固定されている球状微粒子の3次元粒子整合体の「第1の製造方法」、又はその球状微粒子として特定する平均粒子径 $130 \sim 350nm$ の黒色系無彩色球状微粒子である有彩光発色3次元粒子整合体の「第2の製造方法」、又はその球状微粒子として平均粒子径 $10 \sim 130nm$ の範囲にある特定する球状微粒子である紫外線反射3次元粒子整合体の「第3の製造方法」、更にはその球状微粒子として平均粒子径 $350 \sim 800nm$ の範囲にある特定する球状微粒子である赤外線反射3次元粒子整合体の「第4の製造方法」においては、何れにおいても調製される固-液サスペンション液を塗工液として用いて、各種の塗板上に塗布(塗工)させてグリーンシートを形成、乾燥させることで、塗板上には球状微粒子の3次元粒子整合体が均質な粒子配列構造体の様な平坦面が形成され、次いで、その3次元粒子整合体の粒子配列構造を損ねることなくバインダーで封止させることで、均質な塗工膜を形成することができるのである。

さらに、本発明による単分散性の分散質球状コロイド粒子からなるコロイド結晶体は、その乾燥物系の粒子整合体のSEM写真像を観察すると、乾燥前の前駆体としてのコロイド結晶体(固-液コロイド分散体)は、明らかに分散質の球状コロイド粒子が、規則的に格子状に配列する新規な3次元粒子整合体を形成している。また、この分散体は固-液分散体として外部からの応力によって容易に縦・横方向に流動し、静置下に、再度、粒子配列構造体として均質な格子状3次元粒子整合体を形成する固-液コロイド分散体である。また、この分散質コロイド粒子が、格子状に固-液整合体として安定に形成されるに、この分散質としての球状コロイド粒子は、この固-液コロイド分散系において、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に規則的に整合されている。

[0029] 本発明においては、このような粒子間距離(L)を構成させるに、この固-液コロイド分散系の分散媒溶液中に拡散する浮遊するイオン種及び電解質を透析等によって低減させることで、この固-液コロイド分散系に分散する帯電性コロイド粒子の対イオン種が固定されて電気二重層(Δe)として帯電性コロイド粒子の表面に所定層厚(Δe)として形成される。従って、本発明においては、例えば、透析処理等によって粒子表面の固定対イオン以外に拡散浮遊し勝ちな残りの対イオン種及び対電解質が低減・除去されていることによって、分散質の帯電性コロイド粒子が、上記する粒子間距離(L)を維持させて、縦・横方向の粒子配列のランダム化を効果的に防止させているものである。

本発明においては、透析等によって脱塩することで浮遊電解質を含めて、この電気二重層(Δe)の周辺近傍に拡散傾向にある電気二重層の厚さが減少・取り除かれ、この固-液分散系におけるコロイド粒子・サイズの球状微粒子の表面帯電強度を相対的に強くさせる。この表面帯電強度の高まりによって、対イオンとしての粒子表面に形成される電気二重層厚(Δe)は、コロイド粒子により誘引されてより電荷密度が高められて、分散質コロイド粒子同士の粒子間距離(L)をより安定にさせている。すなわち、粒子間に働くファンデンワールス引力による粒子凝集方向を打ち消す斥力とし

て釣り合い、縦・横方向に一定の粒子間距離を形成させて安定にさせている。

[0030] また、本発明においては、このように固-液コロイド分散体として、粒子整合面における縦・横方向の互いの中心線方向に対向する粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして安定化されている時の電気二重層厚(Δe)を実測することは困難であるが、後述する実施例に示すように、透析処理後に示す固-液コロイド分散系の電気伝導度を一定にさせた場合に見られる事実として、分散質コロイド粒子の表面帯電性の高い粒子である程に、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係がよりスムーズに満たされて縦・横方向に規則的に整合されて3次元方向に格子状に整合されてなる粒子配列構造体は、固-液分散体として形成されているコロイド粒子の結晶体と言える。

また、上記するように、この結晶体として3次元方向に規則的に整合のコロイド粒子の固-液分散体は、僅かな外部応力によってその3次元方向の格子状粒子形体をほぼ維持させながら容易に流動し、静置下に容易にコロイド粒子の格子状粒子形体として、再結晶体を形成するものである。

[0031] さらに、単分散性の球状微粒子が配列・整合する粒子配列構造体として著しく均質である3次元粒子整合体を形成させる本発明による上記第1〜第4の製造方法によれば、球状微粒子が分散質として分散する固-液分散体において、球状微粒子が「固-液サスペンション」として、電気伝導度が、 $2000 \mu S/cm$ 以下であって、しかも、分散質の分散濃度が、体積基準で表して20〜70%である固-液サスペンションを調製することが、粒子構造体として著しく均質に3次元粒子整合体を形成させるに極めて重要な要件になっている。そこで、本発明による球状微粒子の3次元粒子整合体としての粒子配列構造体としての「均質さ」とは、添付する図1、図2に表示するSEM写真像を観察することによりよく説明される。

(1)図1のSEM写真像は、本発明によって得られる単分散性の球状微粒子の3次元粒子整合体の表面像であり、結晶学的に説明すれば、粒子配列構造体の格子面とすれば、Miller指数の(hkl)面としての粒子整合体のc軸方向[001]である[001]面の粒子配列像を表示している。そのSEM写真像から観察されるように、著しく均質な規則的粒子配列を呈している。

(2) 図2のSEM写真像は、本発明によって得られる単分散性の球状微粒子の3次元粒子整合体表面に対する縦方向の破断面像であり、同様に[hkl]面としての粒子整合体のa軸方向[100]又はb軸方向[010]である[100]面又は[010]面の粒子配列像を表示しており、明らかにSEM写真像から観察すると、著しく均質な規則的粒子積層を呈している。

[0032] しかも、(001)粒子整合体面が、c軸方向[001]に積み重ね積層するに際して、整合する単分散性の球状微粒子が、a軸方向[100]及びb軸方向[010]に、球状微粒子の半径分である $[1/2 \cdot (d)]$ だけ移相した[001]粒子整合体面が形成されて順次積重ね層として整合されている。その結果、本発明によって得られる3次元粒子整合体は、結晶学的にc軸方向に積層される[001]粒子整合体面が、 $[1/2 \cdot (d)]$ 相当分、a軸及びb軸方向へ斜方して形成されてなる単純な斜方晶形の3次元粒子整合体を形成させる傾向にあると言える。

以上から、本発明によって製造される球状微粒子の3次元粒子整合体は、図1に図示する[001]粒子整合体面が、縦方向の[001]方向に規則的に積層する3次元粒子整合体であって、粒子配列構造体として3次元的に著しく均質な粒子整合体として製造されている。

[0033] すなわち、本発明の製造方法における[固-液分散体の帯電性の最適化]-[分散質である単分散性の球状微粒子分散濃度の最適化]を介して調製される固-液サスペンションを、[分散媒の限りなく沸点以下の常温程度の低温度下での静置乾燥]することによって、粒子配列構造体として著しく均質な3次元粒子整合体が形成される。このように調製される固-液サスペンション中に分散する分散質の球状微粒子が、限りなく低電気伝導の帯電下に、帯電性の球状微粒子として分散する粒子周辺には、対帯電の分散媒が固定されて電気二重層が形成される。その結果、その粒子サイズが $30 \mu\text{m}$ 以下の微細粒子において、また、特に $10\text{nm} \sim 3 \mu\text{m}$ のいわゆるコロイド粒子においては、従来の乾燥法とは著しく相違して、形成される3次元粒子整合体には、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の虞がなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度である3次元粒子整合体として、しかも、比較的簡便な製造方法で

、粒子配列構造体として異質の粒子整合体形成を効果的に防止させながら、高均質の3次元粒子整合体を高効率に製造することができる。

- [0034] また、このような粒子配列構造体として均質で、しかも、粒子整合体表面である[001]粒子整合体面が、縦方向であるc軸方向の[001]方向に規則的に積層する3次元粒子整合体であることから、その3次元粒子整合体の表面に発揮される特性、例えば、既に上述する特定球状微粒子に係わって可視光線及び紫外線等の照射下に発揮させる特性は、その粒子配列構造体としての均質さが、散乱による方向性の定まらぬ不明確さを低減又は防止させて効率よく干渉効果として強められて、著しく明確な反射特性を発揮させている(図3ー図6参照)。従って、このような粒子配列構造体としての均質さによって発揮させる特性は、球状微粒子が上述する以外の例えば、帯磁性、帯電性、吸着性、イオン交換性、化学的反応性等の機能剤又は官能基等が内包又は粒子表面に修飾させてなる特定球状微粒子に係わって発揮される他の諸特性においても、その著しく均質である粒子配列構造体の構造特性として、明確に特性を反映させる3次元粒子整合体となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 以下に、本発明によるコロイド結晶体及びコロイド結晶体を使用した単分散球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法について、実施するための最良の形態について更に説明する。
- [0036] 本発明の流動性コロイド結晶体は、電気伝導度で表して $2000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を呈する帯電性コロイド球状粒子が、体積基準で表す分散濃度20%以上70%以下にある固-液コロイド分散体として得られる。

この分散質帯電性コロイド粒子は、表面電荷に対応する対イオン種及び対電解質を含有する水系又は可溶水を含む非水系の溶液を分散媒として、非乾燥物系で形成されている固-液コロイド分散体であって、3次元方向に整合してなる格子状粒子構造体として流動性を呈する新規なコロイド結晶体である。この電解質濃度の電気伝導度は、通常は $2000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $1000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、さらにその下限値は、通常は $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ である。下限値を $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ より低くしても単に経済的にコスト高を招くだけである。

[0037] すなわち、本発明による帯電性コロイド粒子からなる固-液分散体としてのコロイド結晶体は、少なくとも、分散質として積基準で表す平均粒子径(d)が、数1000nm以下の範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーからなる帯電性球状コロイド粒子と、分散質であるコロイド球状粒子の帯電イオンの対イオン種及び対電解質を含有する水系又は可溶水を含む非水系の分散媒溶液とを有する固-液コロイド分散体として形成されている。

また、この固-液コロイド分散体中に配列する分散質の球状コロイド粒子の周辺には、分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)を有し、且つこの分散質の帯電性球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に規則的に整合されている。

[0038] しかも、その走査型電子顕微鏡写真像から観察される帯電性コロイド粒子の配列状態は、縦・横方向の何れの方向にも全く異なる粒子配列がなく、帯電性コロイド粒子が縦・横方向に均質な格子状に整合された状態にある。

本発明において、このような均質な格子状3次元粒子整合体を形成する流動性コロイド結晶体を形成させるコロイド粒子は、体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmの特定球状コロイド粒子で、しかも、灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色の有機ポリマー又は無機ポリマーである。特に本発明において、好適にはコロイド粒子が単分散性の特定球状コロイド粒子である場合には、自然光又は白色光の可視光照射下に流動性コロイド結晶体の構造特性として、格子状3次元粒子整合体の粒子間距離(L)に係わって鮮明な光分光発色を呈する有彩光発色性コロイド結晶体を形成するものである。また、このような分光反射スペクトルに基づいて、著しく鮮明は光特性を発揮することは、この固-液コロイド分散体中の帯電性コロイド粒子の配列が、正しく結晶体として均質な格子状に配列整合されているものであるか、または、縦・横方向にランダム配列する粒子群が混在していない黒色系の無彩色コロイド粒子の3次元整合体であることを意味する。

[0039] 本発明による、例えば、光特性として有彩光発色を呈するコロイド結晶体は、その光発色性の点においては、従来の構造色光発色部材と同様の光特性を有している。

しかしながら、その粒子整合体は、固-液コロイド分散体として形成されているコロイド粒子整合体である点において、粒子構造体として著しく相違する物質である。しかも、既に上述した如く、固-液コロイド分散系で配する粒子間距離(L)に係わって、コロイド単結晶と称することができる程に、コロイド粒子が均質な格子状に配列されている粒子整合体は、異なる整合体面を混在させ難く、粒子構造体として高純度なコロイド粒子整合体である。

また、このように本発明による流動性コロイド結晶体は、固-液コロイド分散体として形成されることから、従来の結晶成長の概念とは著しく相違し、また、固-液コロイド分散体としての結晶の密度も適宜広汎に対処され、縦方向の結晶層厚は勿論のことであるが、特に、横方向に容易に結晶を形成(又は結晶を成長)させ得るものである。

[0040] このように固-液コロイド分散系で、分散質として分散整合してコロイド単結晶を形成させている分散質のコロイド粒子は、従来の構造色光発色部材と同様に、その結晶体の光特性としての光発色性から、灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系の無彩色コロイド粒子であることが好ましい。すなわち、既に上述するように、本発明の固-液コロイド分散体としてのコロイド単結晶は、その粒子配列が、いわゆるコロイド結晶体として異なる格子面を有さないことから、照射された可視光の一部が、粒子状整合体面で、その粒子の周辺で生ずる反射光以外に生じる散乱、透過等による迷光を適宜効果的に吸収し、削減させる効果を発揮させる。本発明において、光特性としての反射光色の色みをより鮮明にさせることから、好ましくは、このコロイド粒子の彩度が5以下、更に好ましくは3以下の色みの無い無彩色であることがよい。従って、本発明においては、このような無彩色粒子として、彩度が略ゼロである灰白色、灰色、灰黒色、更には、黒色である黒色系の無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状粒子であることがより好適である。

[0041] また、本発明において、固-液コロイド分散体を形成させる分散質の有機ポリマー又は無機ポリマー粒子が、固-液コロイド分散系においてコロイド粒子として存在するためには、通常、その粒子径は、0.01〜30 μm の微細粒径であり、より好ましくは0.01〜3 μm である。本発明においては、例えば、可視光波長領域光(380〜780 nm)に係わって光の反射、吸収、透過等の光特性が明確に発揮させる観点から、粒

粒子径は体積基準で表す平均粒子径(d)が350nm以下、好ましくは330nm以下、特に好ましくは300nm以下の範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーであることが好適である。また、固-液コロイド分散系での分散性、球状コロイド粒子表面の帯電性、整合性等から、下限値として120nmで、上限値として380nmである粒子、好ましくは平均粒子径(d)が130-350nmで、更に好ましくは150-300nmの範囲にあることが好適である。また、紫外線波長領域(380nm以下)の例えば、反射に係わっては、粒子径は体積基準で表す平均粒子径(d)が130nm以下で、好ましくは10-120nmの範囲にあることが好適である。また、赤外線波長領域(800-1500nm)の例えば、反射に係わっては、粒子径は体積基準で表す平均粒子径(d)が340nm以上で、好ましくは350nm以上で、更に好ましくは380-800nmにあることが好適である。

[0042] また、既に上述した理由から本発明による固-液コロイド分散体としては、この分散系における分散質の球状コロイド粒子の粒子間距離(L)に係わって、体積基準濃度で表す分散濃度が70%以下で形成されている。すなわち、分散系における分散質の分散濃度が、例えば10%を満たさない低濃度では、粒子を一定な配列に整合させ、且つその配列を安定にさせることが著しく困難になる。一方、上限値を超える濃度では、ランダムに凝集する粒子群が生じ易く、粒子の規則的な配列を著しく阻害させる傾向にあって好ましくない。また、この本発明による固-液コロイド分散体なるコロイド結晶体としてのパッケージ度、安定性又は純度からして、好ましくは20%以上60%以下、更に好ましくは25%以上55%以下、特に好ましくは35%以上50%以下の濃度において、純度、安定性、発揮する諸特性の明確性、ハンドリング性等から、流動性に優れる本発明による固-液コロイド分散体なるコロイド結晶体を提供できる。

[0043] また、このような固-液コロイド分散系において均質な格子状3次元粒子整合体を形成させるためには、本発明においては、固-液コロイド分散系における分散質の球状コロイド粒子の固-液系としての存在環境が、非等電点のpH分散領域に存在していることが適宜好適である。その詳細は不明であるが、[等電点-pH]の係わりで説明すれば、等電点すなわちpHの中和点では電帯性コロイド粒子が、対イオンを伴って所定の電気二重層厚(Δe)を維持して、本発明で特定する粒子間距離(L)を形成させることが困難な傾向にあるものと思われる。

また、本発明においては、既に上述する如く、固-液コロイド分散系にあつて分散質のコロイド粒子の表面帯電量、すなわち、固-液コロイド分散系における帯電性が重要である。その粒子の表面帯電性として、有機ポリマー又は無機ポリマー粒子においては、予め含有するカルボキシル基($-\text{COOH}$)、スルホン基($-\text{SO}_3\text{H}$)、水酸基($-\text{OH}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、アミド基($-\text{CONH}_2$)等の酸・塩基官能基や、また、例えば、アルケン類($-\text{CH}=\text{CH}-$)、アルキン類($-\text{C}\equiv\text{C}-$)、ビニールエーテル類($-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$)、ニトリル基($-\text{C}\equiv\text{N}$)、イソシアネート基($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)、ニトロ基、チオール基($-\text{SH}$)、 $-\text{CF}_3$ 基等の官能基部位を吸着活性点とする吸着イオン等によって帯電する(+)又は(-)表面電荷値の絶対値数値が、ブローオフ法で測定して50~500($\mu\text{C/g}$)であることが好適である。

[0044] また、本発明における固-液コロイド分散系で、高純度の粒子整合体を形成させるに、そのコロイド粒子の粒子形状が、好ましくは球状であつて、しかも、この有機ポリマー又は無機ポリマーである球状コロイド粒子の平均粒子径は、その均斉度を示すCv値で表して、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%の単分散粒子であることが好適である。また、光特性の観点からも、その表面に照射される可視光が、このコロイド単結晶面に係わつて回折干渉して反射される反射効率が、光発色部材の発色する色みに及ぼすことから、好ましくは、この有機又は無機の単分散球状粒子は、好適には単分散粒子である。その単分散性を表す粒子径の均斉度であるCv値が、5%以下で、反射光色の色みの濃さ、鮮明さから、より好ましくは3%以下の単分散粒子であることがより好適である。

また、このような特徴を有する固-液コロイド分散体としてコロイド結晶体は、このコロイド分散系に整合体として分散する分散質粒子である黒色系の無彩色の単分散球状粒子が、既に上述した単一格子状に配列している固-液コロイド分散系において配列している互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)に係わつて、自然光又は白色光下に鮮明な単色系の有彩光発色を呈する光特性を有するコロイド結晶体である。すなわち、下記(I)~(V)に示す如く、例えば、紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等の光分光色を発色させる。その視感される有彩光色が、このコロイド結晶体面の垂直光色として、

(I) (L) = 160–170nmの範囲で—前記有彩光色が紫色系(P)で、
(II) (L) = 180–195nmの範囲で—前記有彩光色が青色系(B)で、
(III) (L) = 200–230nmの範囲で—前記有彩光色が緑色系(G)で、
(IV) (L) = 240–260nmの範囲で—前記有彩光色が黄色系(Y)で、
(V) (L) = 270–290nmの範囲で—前記有彩光色が赤色系(R)で、
ある粒子間距離(L)に係わっての光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を発揮させることができる流動性コロイド結晶体である。

[0045] また、本発明においては、既に上述した固—液コロイド分散体としての特徴が生かされて、この流動性コロイド結晶体の結晶層厚は、200nm以上、好ましくは400nm以上の層厚の結晶層を適宜形成させることができる。

そこで、本発明においては、このような有機ポリマーの単分散の球状コロイド粒子として、必ずしも限定されるものではないが、好ましくは、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルスチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルスチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げるができる。また、同様に必ずしも限定されるものではないが、無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子として、シリカ、アルミナ、シリカ—アルミナ、チタニア及びチタニア—シリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げるができる。また、本発明においては、これらの何れもが、染料及び顔料によって灰色—黒色である黒色系の無彩色コロイド粒子で、且つ単分散の球状粒子であることが重要且つ特徴である。すなわち、このような特徴のあるコロイド粒子が、しかも、固—液コロイド分散系で帯電性コロイド粒子として適宜調製することができることが重要である。

[0046] 以上のような特徴を有する固—液コロイド分散体としての結晶体に係わって、有機ポリマーの単分散球状粒子として、必ずしも以下に記載するポリマー種に特定されないが、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、テトラフルオロエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリベンジル(メタ)アクリレート、ポリフェニレンメタクリレート、ポリシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等を挙げるができる。本発明においては、既に上述した如く

光特性として太陽光等の自然光又は白色光の照射下に、その可視光波長領域光に係わって光発色部材としての反射光色を視感させることから、そのポリマー樹脂として、好ましくは、耐光性に優れている観点から、好ましくは、耐候性に優れる(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる何れかのアクリル系の有機ポリマー微粒子が適宜好適に使用される。

[0047] そこで、モノマー種で表す帯電性アクリル系樹脂の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル;ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類並びにグリシジル(メタ)アクリレート;エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。また、上述する(メタ)アクリル系モノマー以外のその他のモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等のアルキルスチレン;フロロスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、クロルメチルスチレン等のハロゲン化スチレン;ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーを挙げることができる。更には、スチレン系モノ

マー以外の他のモノマーとして、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニリデン、クロロヘキサンカルボン酸ビニル等が挙げられる。更にはまた、必要に応じて、その他のモノマーとして官能基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられ、また、これらの誘導体として、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、また、例えば、水酸基(OH；ヒドロキシル基)を有する重合反応性モノマーとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、1,1,1-トリヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート；ヒドロキシビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの単独又は2種以上の複合モノマーを適宜好適に使用することができる。更にはまた、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素置換系モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル等のフッ素置換(メタ)アクリル酸モノマー(又はフルオロ(メタ)アルキルアクリレート)が挙げられ、また、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等のフルオロオレフィンが挙げられる。本発明においては、これらの単独重合

体、又は他の重合性モノマーとの共重合体であってもよい。

- [0048] また、本発明に用いる単分散球状粒子の中で、黒色系の無彩色に着色されている球状単分散粒子を含め、必要に応じて予め他の添加剤として、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光剤、帯電付与剤、帯電防止剤、分散安定剤、消泡剤等を適宜添加させることができる。また、他の添加剤として、生成させる分散質粒子の球状性、単分散性、及びサスペンション中での分散性等を阻害させない限り、予め帯磁性、帯電性、吸着性、イオン交換性、化学反応性等の各種の機能剤又は官能基等を内包又は粒子表面に修飾させることもできる。

そこで、以上のような特徴を有する固-液コロイド分散体としての本発明による流動性コロイド結晶体を調製させる有機ポリマーである黒色系の無彩色の単分散球状微粒子は、通常、一般的に用いられるソープフリー乳化重合、乳化重合、シード重合、膨潤重合、分散重合等で適宜調製できる。

- [0049] 例えば、ソープフリー乳化重合では、通常、用いる重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が重合時に水性媒体に可溶であればよい。通常、重合単量体100重量部に対して、重合開始剤を0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜2重量部の範囲で添加すればよい。また、乳化重合法の場合では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル等の乳化剤を重合単量体100重量部に対して、通常、0.01〜5重量部、好ましくは0.1〜2重量部で水性媒体に混合させて乳化状態にし、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩の重合開始剤を、重合単量体100重量部に対して、0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜2重量部で添加すればよい。さらに、シード重合、膨潤重合、分散重合及び懸濁重合を含め、上記する乳化剤も特に特定する必要がなく、通常に使用されているアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は必要に応じてノニオン系界面活性剤等から選んで、その単独又は組み合わせて使用することができる。例えば、アニオン系界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ウンデシルベンゼンスルホネート、トリデシルベンゼンスルホネート、ノニルベンゼンスルホネート、これらのナトリウム、カリウム塩等が挙げられ、また

、カチオン系界面活性剤としてはセチルトリメチルアンモニウムプロミド、塩化ヘキサデシルピリジニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、また、ノニオン系界面活性剤としては、リピリジニウム等が挙げられる。また、反応性乳化剤（例えば、アクリロイル基、メタクロイル基等の重合性基を有する乳化剤）としては、例えば、アニオン性、カチオン性又はノニオン性の反応性乳化剤が挙げられ、特に限定することなく使用される。また、本発明に用いる黒色系樹脂粒子にするために、例えば、重合単量体、乳化剤及び水との混合系に着色剤である黒色系の油溶性染料又はカーボンブラックを含む黒色系の顔料を適宜分散混合又は懸濁混合させる。

[0050] そこで、上述する重合性モノマーから適宜選んだ単量体100重量部当たり、水200〜350重量部の範囲にある水を含む系に、例えば、C. Iソルベントブラック27のような黒色系染料の5〜10重量部を、攪拌下に加温し、次いで、乳化剤の0.05〜0.7重量部を添加させて、十分に攪拌混合後、窒素パージ下に攪拌しながら60〜80℃に昇温させる。次いで、0.3〜0.6重量部の範囲で過硫酸カリウム等の重合開始剤を添加させて、70〜90℃で4〜8時間重合反応を行う。このようなソープフリー乳化重合で得られる反応分散液中には、体積基準で表して平均粒子径(d)が50〜900nmの範囲にある単分散の黒色球状ポリマー粒子が、固形分濃度として10〜35重量%で調製される。

また、本発明においては、上記する有機ポリマーのコロイド粒子に代えて、コロイド結晶体を形成させる黒色系の無彩色の無機ポリマーなる単分散球状粒子を適宜使用することができる。その無機ポリマーとして、以下の無機ポリマーに必ずしも限定されないが、本発明において、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコニヤ、チタニア及びチタニア-シリカ、炭化珪素、窒化珪素等の無機ポリマーを挙げることができる。特に、シリカ、アルミニウム、チタニウム等の金属アルコキシドのゾル-ゲル法で調製した無機ポリマー粒子は、染顔料を用いて比較的黒色系無彩色に着色させ易いことから好適に使用される。その金属アルコキシドとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラブチルシリケート；アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリエトキシド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソ

プロポキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウム t -ブトキシド、スズ t -ブトキシド;アルミニウムトリ n -プロポキシド、アルミニウムトリ n -ブトキシド;テトラエトキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラ i -プロポキシチタン、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン n -プロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタン n -ブトキシド、チタンイソブトキシド;ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム n -プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム n -ブトキシド、エトキシドテトラ n -プロポキシジルコニウム等が挙げられる。

- [0051] 本発明においては、このように調製された分散質としての有機ポリマー又は無機ポリマーの黒色系の無彩色コロイド粒子が分散するサスペンションを必要に応じて濾過し、次いで通常の公知の処方で透析処理させて、サスペンション中の電解質濃度を電気伝導度($\mu S/cm$)で表して、600($\mu S/cm$)以下、好ましくは50〜500($\mu S/cm$)に調整する。次いで、既に上述する如く、このスラリーを分散質のコロイド粒子の体積濃度で表して、70%以下、好ましくは60%以下の分散濃度に濃縮させることができる。

以上から、このようにコロイド粒子の固-液コロイド分散体として提供される本発明によるコロイド結晶体は、例えば対向する間隙が400nm以上で、その間隙すなわち結晶層厚が一定になるように対向・挟持させられれば、平面方向の占有面には特に限定されることなく対向透明部材間に封入させて形成させることができる。その対向透明封入材である軟質(フレキシブル)プラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板等の部材間又はこれらの組み合わせ部材間に封入させることでコロイド結晶体が形成される。また、このような固-液コロイド分散体としての特徴が生かされ、同様の透明部材間であって、その部材の形状が上記のような平面状の他に、二重円筒体、二重多角形体、二重球面体、フレキシブル微細空筒体及び光ファイバー用空筒材等に封入させることで同様にコロイド結晶体が形成される。

- [0052] また、本発明において、上記サスペンションに係わって耐水性又は耐溶剤性を有するものであれば、特に限定することなく通常の可撓性を有する有機ポリマーシートが用いられる。特に必要に応じて透明シートが好適であれば、例えば、ポリエチレン

テレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレン等が用いられる。また、特に可撓性を要さなければ、プラスチック板、ガラス板等が用いられ、必要に応じて、片面をプラスチックフィルム・シート、アルミニウム板、セラミックス板、ステンレス板等の不透明部材を組合せることができる。

さらに、既に上述した如く、本発明による単分散球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法によれば、[固-液サスペンションの調製]-[固-液サスペンションの電気伝導度の最適低減化处理]-[分散質球状微粒子の分散濃度の最適化]-[分散媒沸点の限りなく沸点以下の低温度下での粒子整合化]-[バインダーによる粒子整合体の封止]なる製造工程において、その固-液分散系サスペンション中に分散する分散質の単分散性の球状微粒子が、例えば、透析処理によって電気伝導度で表す所定の帯電下に分散され、その粒子サイズが $30\mu\text{m}$ 以下の微粒子において、また、特に $0.01\sim 30\mu\text{m}$ の球状微粒子においても、従来の乾燥法とは著しく相違して、形成される3次元粒子整合体には、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の虞がなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が殆ど混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度である3次元粒子整合体として、しかも、比較的簡便な製造方法で、異質な粒子整合体形成を効果的に防止させて、高純度の3次元粒子整合体を高効率に製造することができる。

[0053] そこで、本発明においては、既に上述する如く、その3次元粒子整合体の光特性の光発色性から、灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色の球状単分散コロイド粒子であることが好ましい。すなわち、既に上述するように、本発明によって得られるコロイド粒子を含む球状微粒子の3次元粒子整合体は、異なる粒子整合体を有さない粒子配列構造体として著しく均質であることから、照射された可視光の一部が、粒子状整合体面で、その粒子の周辺で生ずる反射光以外に生じる散乱、透過等による迷光を適宜効果的に吸収し、削減させ、粒子配列構造体として著しく均質であることによる光干渉効果が強められて、光特性としての反射光色の色みをより鮮明にさせている。また、好ましくは、このコロイド粒子の明度が5以下、更に好ましくは3以下の色みの無い無彩色であることがよい。従って、本発明におい

ては、このような無彩色粒子として、マンセル色票で表される明度及び彩度が、略ゼロである灰白色、灰色、灰黒色、更には、黒色である黒色系の無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーの特定球状微粒子であることによるものである。

[0054] また、このように調整するサスペンション中に分散する単分散性である分散質粒子の球状微粒子の分散濃度は、本発明においては、体積基準で表して70%を超えない範囲になるように調整することが好適である。この上限値を超える分散濃度ではサスペンション中の分散質粒子をランダムに部分凝集する粒子群を生じさせ易く、本発明が求める3次元粒子整合体を形成させる粒子の規則的な整合を著しく阻害させる傾向にあって好ましくない。固-液サスペンションとしての分散安定性や、また、サスペンションを取り扱うハンドリング性の観点から、好ましくは、上限値として40〜60%程度の分散濃度に調整することが好適である。また、下限値は、そのグリーンシート中に、例えば、乾燥法によって粒子整合体を形成させる速度や、また、そのサスペンションの取り扱いハンドリング性から、好ましくは20%以上で、更に好ましくは、30%以上で、特に好ましくは40%以上であることが好適に本発明による3次元粒子整合体を調製することができる。

[0055] また、本発明においては、上記するように分散質である球状微粒子の分散濃度及びその固-液サスペンションの電気伝導度で表す帯電性を、所定濃度及び所定電気伝導度に調整するサスペンションを用いることで、従来の乾燥法によって形成される粒子状積層物に見られるように、乾燥・収縮による亀裂発生の虞がなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列・整合が混在せず、しかも、粒子整合体として構造的に均質であり、その均質さに係わって、その表面特性としての光特性等を含む諸特性が明確に発揮される3次元粒子整合体を製造することができる。

また、その詳細は不明であるが、このような特定するサスペンションを用いて乾燥形成される本発明による3次元粒子整合体の粒子配列構造体を樹脂バインダー又は無機バインダーで封止させるに際しては、重合性有機モノマー液(例えば、重合開始剤を含有する重合性有機モノマー液)と、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかのバインダーを、3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を

満たすように塗布又は散布させることで、全くその粒子配列構造体を損ねることなく、安定に固定させることができる。

- [0056] また、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液を用いて塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなるバインダーが、本発明においては、配列整合する粒子とバインダーとが、必ずしも相互に化学的に固定される必要がなく、その両者間は、物理的に封止固定されるものでよい。

そこで、このように形成される3次元粒子整合体を封止固定させるに好適に用いられる有機又は無機バインダーとしては、好ましくは透明性のバインダーであって、特に、有彩光発色を呈する3次元粒子整合体においては、配列・整合する粒子が光学的に明確に認識される観点から、本発明においては、球状微粒子の屈折率(n_P)とは異なり、重合体又は硬化体としての樹脂バインダー又は無機バインダーの屈折率(n_B)とには、 $|n_P - n_B| \geq 0.05$ なる関係を満足する透明性バインダーであることが重要である。本発明においては、この $|n_P - n_B|$ が、右限值よりも小さいと、明度を低下させて例えば、色調を暗く低下させて好ましくない。

- [0057] また、このように調整されたサスペンションを、平坦な下地部材上に流し込み、噴霧、塗布させて形成させる相当厚のサスペンション層(又はグリーンシート)は、本発明においては、固-液サスペンションにおける分散媒の氷点以上で、好ましくは、 $20^{\circ}\text{C} \pm 5$ 程度の通常の室温程度である低温度下に晒すことで、暫時下地部材上には縦・横方向に規則的に整合されてなる球状微粒子の3次元粒子整合体が形成される。このような温度下での静置暴露において、必要に応じて3次元粒子整合体の形成速度を高める場合には、好ましくは 40°C 以上、更に好ましくは 50°C 程度の温度下で適宜好適に対処させることができる。また、本発明においては、このような静置暴露を、大気圧以下の減圧下において適宜好適に実施することができる。

以上から、本発明においては、このようなグリーンシート(又はサスペンション層)を形成させる例えば平坦な下地部材としては、特に限定することなく、透明、半透明、不透明の何れにおいてもよく、部材としてプラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板、セラミックス板、各種の鋼板、ステンレス板、アルミニウム合金板、銅板、木板、布地等を挙げることができる。また、特にプラスチック材においては、上記す

るサスペンションに係わって耐水性又は耐溶剤性を有するものであれば、特に限定することなく通常の有機ポリマーが用いられ、特に必要に応じて透明部材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレン等が挙げられる。また、下地部材が粘着シートであって、その接着下地面が、鋼板、ステンレス板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、セラミックス板、モルタル板、ガラス板、プラスチック板、木質板及び厚紙から選ばれる何れか1種の部材であることもできる

また、特に必要に応じて、上述する平坦な下地部材上に、多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密度に分布する支持部材が設けられた下地部材上に、本発明によるサスペンション層を好適に形成させることができる。このような支持部材として、ステンレス製、フッ素樹脂製及びナイロン製から選ばれるメッシュ材で、そのメッシュ材の深堀区分けが、目開き基準で表して $50\sim 200\mu\text{m}$ で、アスペクト比が $0.4\sim 0.8$ の範囲にあるものであれば好適に支持部材として用いることができる。また、このような支持部材の他の態様として、例えば、ネガ型フォトレジスト又はポジ型フォトレジストで、フォトレジストシートには、ピッチ幅が $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ で、アスペクト比が $0.5\sim 2$ の多数の深堀区分けが平面方向に規則的に配列又は平面方向に不規則に高密度に分布する部材を好適に使用することができる。また、このような支持部材を設けることにより、本発明において特に亀裂発生を防止させる理由の詳細は不明であるが、この支持部材上に形成する所定厚のグリーンシート(又はサスペンション層)を乾燥させると、グリーンシート中のサスペンド粒子が、乾燥収縮力(又は乾燥凝集力)によって凝集移動しながら整合される。本発明においては、無数に仕分けられ、しかも、平面方向に一様に配列する深堀区分け上で、このサスペンド粒子が凝集移動されてこれらの深堀区分け内に誘引されるように整合されるため、グリーンシートに生ずる乾燥収縮力は、この深堀区分け上で無数に仕分け分散されて緩和消滅させることができる。

[0058] そこで、本発明においては、このような有機ポリマーの単分散の球状コロイド粒子として、必ずしも限定されるものではないが、好ましくは、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリ

ルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子を挙げることができる。また、同様に必ずしも限定されるものではないが、無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子として、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア及びチタニア-シリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子を挙げることができる。また、本発明においては、これらの何れもが、染料及び顔料によって灰色-黒色である黒色系の無彩色コロイド粒子で、且つ単分散の球状粒子であることが重要且つ特徴である。すなわち、このような特徴のあるコロイド粒子が、しかも、固-液コロイド分散系で帯電性コロイド粒子として適宜調製することができることが重要である。

[0059] 以上から、本発明の製造方法によって得られる単分散性の球状微粒子の3次元粒子整合体は、固-液サスペンションのグリーンシートを介して、既に上述する如く、各種の下地部材上に、また、各種の容器内において、フィルム状、シート状、成型体として形成されることから、例えば、有彩光発色3次元粒子整合体においては、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系乃至青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野の新規な色材として提供することができる。

また、例えば、紫外線又は赤外線反射性3次元粒子整合体においては、各種の形状の新規な紫外線又は赤外線遮蔽材を提供できる。

また、特に、有彩光発色3次元粒子整合体においては、その粒子サイズ(d)に係わって照射可視光に対して光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を呈することから、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム(シート)等を提供することができる。

[0060] また、本発明による3次元粒子整合体の製造方法を用いて、各種のガラス板、プラスチック板、各種の鋼板、ステンレス板、セラミックス板、木板、毛皮シート、布地シート等の塗板上に、各種の機能を発揮させる球状微粒子の3次元粒子整合体を塗工させてなる各種の新規な機能性塗工部材を提供することができる。

産業上の利用の可能性

[0061] 以上から、コロイド粒子の固-液コロイド分散体として提供される本発明による流動

性コロイド結晶体は、例えば対向する間隙が400nm以上で、その間隙すなわち結晶層厚が一定であれば、平面方向の占有面には特に限定されない対向透明部材間に封入させて形成させることができる。その対向透明封入材として、軟質(フレキシブル)プラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板等の部材間又はこれらの組み合わせ部材間に封入させた結晶体として利用することができる。

- [0062] また、本発明によれば、同様の透明部材間であって、その部材の形状が上記のような平面状の他に、二重円筒体、二重多角形体、二重球面体、フレキシブル微細空筒体及び光ファイバー用空筒材等に封入させた結晶体として利用することができる。

このような本発明による流動性コロイド結晶体封入部材は、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系〜青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野に使用できる新規な色材を提供することができる。

また、このような光特性を有効利用することで、粒子間距離(L)に係わっての光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を発揮させることができる流動性コロイド結晶体である上記の色材的な利用の他に、例えば、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム(シート)を提供することができる。

- [0063] また、光照射のon-Offをマトリックス状にシステム化させることでLCD、PDA、PLD、LED、PDP等の電界型表示デバイスに代わる新規な非電界型カラー表示デバイスを提供することができる。

さらに、本発明の製造方法によって得られる単分散性の球状微粒子の3次元粒子整合体は、各種の下地部材上に、また、各種の容器内面に、フィルム状、シート状、成型体として形成されることから、特に有彩光発色3次元粒子整合体においては、その粒子サイズ(d)に係わって自然光又は白色光又は蛍光の照射光に対する特性反射スペクトルに基づくスペクトル分光光発色として、鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野の新規な色材の他に、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム(シート)等を提供することができる。

[0064] また、特に、本発明の製造方法によって得られる特定の粒子サイズを有する球状微粒子の3次元粒子整合体は、紫外線又は赤外線照射に対する特性反射スペクトルに基づく紫外線又は赤外線反射を発揮させることから、各種の形状の新規な紫外線又は赤外線遮蔽材を提供することができる。

また、本発明による3次元粒子整合体の製造方法を用いて、各種の機能を発揮させる球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜を施工させられることから、各種のガラス板、プラスチック板、各種の鋼板、ステンレス板、セラミックス板、木板、毛皮シート、布地シート等を塗工板に、各種の機能を発揮させる球状微粒子の3次元粒子整合体からなる各種の機能性塗工部材を提供することができる。

[0065] [実施例]

以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[参考例1]

本発明に用いる黒色系無彩色の単分散球状粒子を調製する。容量1リットルの四つ口フラスコに、モノマーであるメチルメタクリレート(MMA)を100重量部と、黒色染料であるC. Iソルベントブラック27を7.5重量部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.6重量部と、水290重量部とを入れて攪拌混合後、窒素パージ下に攪拌しながら80℃に昇温させた。次いで、過硫酸カリウム0.5重量部を加えて80℃で約7時間重合反応を行った。このソープフリー乳化重合で得られたサスペンション(S1)中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径180nmのほぼ単分散球状粒子の黒色重合体粒子が含有されていた。そのサスペンション(S1)中の分散質粒子の体積濃度は29%であった。

実施例 1

[0066] このサスペンション(S1)中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に低減させた。この透析したサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度36%になった時点でのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、緑の光分光発色であった。

実施例 2

- [0067] 次いで、容量1リットルの四つ口フラスコにMMA80重量部と過酸化ベンゾイル1.0重量部とを入れて溶解させた後、水200重量部と、乳化剤であるポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩3.3重量部と、黒色染料であるC.Iソルベントブラック27を6.5重量部とを加えて強攪拌下に混合させた。次いで、この混合物に、参考例1で得られたサスペンション(S1)を28.6重量部添加し、50℃で0.5時間穏やかに攪拌後、75℃で1.5時間反応させて重合粒子のサスペンション(S2)を得た。得られたサスペンション(S2)中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径200nmの単分散球状粒子の黒色系重合体粒子が生成していた。その固形分量は体積濃度で表して21%であった。この得られたサスペンション中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に低減させたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度42%になった時点でのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

実施例 3

- [0068] 透析処理後の電気伝導度を100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ にした以外は実施例2と同様な操作を行って得られたサスペンションを徐々に濃縮して、体積濃度38%になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

実施例 4

- [0069] 実施例2において、MMAとMAA(90:10のモノマー重量配合比)にした以外は実施例2と同様にして得られたサスペンションについて、同様に不純物を取り除き透析を行い、電気伝導度を3900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ にしたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度37%になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

実施例 5

- [0070] 実施例3において、透析後の電気伝導度を100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ にした以外は実施例3と

同様して得られたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度31%になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。また、このサスペンションを更に体積濃度54%まで濃縮させたが赤の光分光発色は安定に呈していた。

実施例 6

[0071] 容量1リットルの四つ口フラスコにMMAの78重量部と、エチレングリコールジメタクリレートの2重量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの15重量部とを加え、次いで過酸化ベンゾイルの0.5重量部とジメチル-2, 2'-アゾビス2-メチルプロピオネートの1.0重量部と、C. I. ソルベントブラック27の8重量部を加えて溶解させた後、水250重量部、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の10重量部とUNA-Naの0.1重量部とを加えて強攪拌下に混合させた。次いで、参考例1で得られたサスペンション(S1)の40重量部を添加し、50℃×0.5時間穏やかに攪拌後、78℃×1.5時間反応させた後、90℃×1.5時間熟成させて得られたサスペンション中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径270nmの単分散球状粒子の黒色系重合体粒子が分散し、このサスペンション中の分散質粒子の体積濃度は31%であった。同様に透析処理後の電気伝導度を3900 μ S/cmから400 μ S/cmに低減させたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度37%になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、青色の光分光発色であった。

〔比較例1〕

実施例2において透析を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてサスペンションを濃縮したところ、38%でサスペンションが凝集し、発色は確認できなかった。

〔比較例2〕

実施例2で発色したサスペンションをさらに濃縮したところ、50%で凝集が起こり、発色がほぼ確認できなくなった。

〔比較例3〕

透析を行わなかったこと以外は実施例4と同様にしてサスペンションを濃縮したところ、37vol%を経過しても発色せず、とうとう43%でサスペンションが凝集し、発色は

確認できなかった。

(比較例4)

実施例4で発色したサスペンションをさらに濃縮したところ、54%で凝集が起こり、発色がほぼ確認できなくなった。

[参考例2]

容量1リットルの四つロフラスコにMMAの80重量部と過酸化ベンゾイル1.0重量部とを入れて溶解させた後、水200重量部と、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の3.3重量部、黒色染料のC. I. ソルベントブラック27の6.5重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例1でえられた分散液(S1)の28.6重量部を添加し、50℃×0.5時間穏やかに撹拌後、75℃×1.5時間反応させて重合粒子の分散液(S2)を得た。得られた分散液(S2)中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径210nmの単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は29.8%であった。

[参考例3]

容量1リットルの四つロフラスコにMMAの78重量部と、エチレングリコールジメタクリレート2重量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15重量部とを加え、次いで過酸化ベンゾイル0.5重量部とジメチル-2,2'-アゾビス2-メチルプロピオネートの1.0重量部と、C. I. ソルベントブラック27の8重量部を加えて溶解させた後、水250重量部、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の10重量部とUNA-Naの0.1重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例1で得られた分散液(S1)の40重量部を添加し、50℃×0.5時間穏やかに撹拌後、78℃×1.5時間反応させた後、90℃×1.5時間熟成させて、重合粒子の分散液を得た。得られた分散液中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径270nmの単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は31%であった。

実施例 7

- [0072] ナイロン製の平滑な下地シート上に、深堀区分けとして目開き60 μ mで、アスペクト比0.67であるナイロン製のメッシュ材を密着させた下地部材上に、参考例1で得ら

れた分散液(S1)を用いて、サスペンド濃度30重量%のエマルジョンを調製し、イオン交換樹脂で脱塩させて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、鮮やかな紫色系の有彩光色を視感させる。また、このシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

実施例 8

- [0073] ガラス板の下地シート上に、深堀区分けとして目開き150 μ mで、アスペクト比0.67であるステンレス製のメッシュ材を密着させた下地部材上に、それぞれ、参考例2及び参考例3で調製した平均粒子径210nm及び270nmの黒色系無彩色の単分散球状粒子を用いて、サスペンド濃度38%エマルジョンに調製し、イオン交換樹脂で脱塩させたサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、それぞれ、鮮やかな緑色系と赤色系の有彩光色を視感させまた、何れのシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

実施例 9

- [0074] ガラス板の下地シート上に、ポジ型フォトレジストを塗布させ、プリベークさせて膜厚3 μ mのフォトレジスト層を形成させ、次いで、ピッチ幅4 μ mで、アスペクト比0.75で、土手幅2 μ mになる深堀区分け(溝)が、平面方向に規則的に配列するように、マスクパターン露光をさせて現像させた後、ポストベークさせて、フォトレジストを用いたカラー発色基材シートを設けた。次いで、参考例3で調製した平均粒子径270nmの黒色系無彩色の単分散球状粒子を用いて、サスペンド濃度35%のエマルジョンを調製し、イオン交換樹脂で脱塩させたサスペンションを用いて形成させた3次元粒子整合体の垂直方向の視感色は、鮮やかな赤色系の有彩光色を視感させる。また、このシート上には、目視される亀裂が全く無かった。

実施例 10

- [0075] 重量部で表してスチレン90重量部、MMA10部のモノマー液に、乳化剤SDS 0.02重量部、重合開始剤KPS0.95重量部を用いて乳化重合させて、体積基準で表す平均粒子径が240nmである単分散性の白色球状粒子サスペンション(分散濃度; 25%)を調製した。次いで、アセトン、黒色染料(5)、反応性乳化剤(1)、水を添加させて黒色球状粒子に染色させた。次いで、得られたサスペンションを半透膜を介して

、電気伝導度で表して約 $300\ \mu\text{S}/\text{cm}$ の帯電度の固-液サスペンションを調製させた後、濃縮し体積基準濃度で表して分散質の黒色球状微粒子が約40%濃度で分散するサスペンション(S4)を調製した。次いで、親水性の糊剤のSKダイン2094で処理したガラス板上に、ドクターブレード(No.2)でサスペンション(S4)を塗布して、サスペンション(S4)のグリーンシートを形成させた後、常温下に乾燥させた後、重量部で表してフッ素系モノマー(パーフロロオクチルエチルアクリレート)100重量部と光開始剤5重量部のバインダー液を塗布させた後、UV照射下に重合・硬化させて、黒色球状微粒子の3次元粒子整合体を封止固定させた。得られた3次元粒子整合体は、可視光照射下に極めて鮮やか緑色の光発色を呈している。

[0076] なお、図3-6に示す紫外線、可視光線及び赤外線照射下に呈する反射、透過スペクトル図から、本発明による「第1の製造方法」によって、鮮明な有彩光発色、紫外線反射性及び赤外線反射を賦与させる球状微粒子の3次元粒子整合体を得られることがよく判る。

(1) 図3には、本発明による「第2の製造方法」によって得られる平均粒子径:330nmの黒色系無彩色有機ポリマーの特定球状微粒子による3次元粒子整合体(バインダー封止体)の自然光又は白色光の照射下に呈する可視光分光特性反射スペクトルである。視感される有彩光発色は、鮮明な紫色系である。

(2) 図4には、本発明による「第3の製造方法」によって得られる平均粒子径:110nmの有機ポリマーの特定球状微粒子による3次元粒子整合体(バインダー封止体)の400nm以下の紫外線照射下に呈する紫外線反射スペクトルである。明らかに、明確な紫外線反射性を呈している。

(3) 図5には、本発明による「第4の製造方法」によって得られる平均粒子径:350nmの有機ポリマーの特定球状微粒子による3次元粒子整合体(バインダー封止体)の波長800-1500nmの赤外線領域を含む光照射下に呈する赤外線反射スペクトルである。また、図6には、同様の3次元粒子整合体(バインダー封止体、シート厚 $20\ \mu\text{m}$)の波長800-1500nmの赤外線に対する赤外線透過スペクトルである。これらから赤外線の反射性に優れていることが判る。

図面の簡単な説明

[0077] [図1]図1は、本発明によって製造される球状微粒子の3次元粒子整合体表面の粒子配列構造を表すSEM写真像を示す。

[図2]図2は、本発明によって製造される球状微粒子の3次元粒子整合体表面に対する整合体縦方向の破断面の粒子配列構造を表すSEM写真像を示す。

[図3]図3は、本発明による黒色系無彩色の特定球状微粒子の3次元粒子整合体が呈する可視光反射スペクトル図を示す。

[図4]図4は、本発明による特定球状微粒子の3次元粒子整合体が呈する紫外線反射スペクトル図を示す。

[図5]図5は、本発明による特定球状微粒子の3次元粒子整合体が呈する赤外線反射スペクトル図を示す。

[図6]図6は、図5に表示した特定球状微粒子の3次元粒子整合体の赤外線領域に対する赤外線透過スペクトル図を示す。

請求の範囲

- [1] 単分散性の球状コロイド粒子を分散質とする固-液コロイド分散体からなる流動性を有するコロイド粒子整合体において、

前記球状コロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が $30\mu\text{m}$ を超えない有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の分散質球状コロイド粒子で、

前記固-液コロイド分散体中には、体積基準で表す分散濃度が20%以上で、70%を超えない分散質と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含み、

且つ電気伝導度で表して $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を有する前記固-液コロイド分散体中における前記分散質球状コロイド粒子の周辺には、前記分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)を有し、

且つ前記分散質球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に格子状に整合する粒子配列構造体として流動性を呈する3次元コロイド粒子整合体を形成していることを特徴とする流動性コロイド結晶体。

- [2] 前記分散質の球状コロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmである灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体が、自然光又は白色光の照射下に特性反射スペクトルに基づく鮮明な有彩光分光発色を呈していることを特徴とする請求項1に記載の流動性コロイド結晶体。

- [3] 視感される前記有彩光分光発色が、前記3次元コロイド粒子整合体面の垂直光色として前記粒子間距離(L)に係わって下記(I)〜(V)に記載する何れかの関係において、

(I) $(L) = 160\sim 170\text{nm}$ の範囲で前記有彩光発色が鮮明な紫色系(P)で、

(II) $(L) = 180\sim 195\text{nm}$ の範囲で前記有彩光発色が鮮明な青色系(B)で、

(III) $(L) = 200\sim 230\text{nm}$ の範囲で前記有彩光発色が鮮明な緑色系(G)で、

(IV) $(L) = 240\sim 260\text{nm}$ の範囲で前記有彩光発色が鮮明な黄色系(Y)で、

(V) $(L) = 270\sim 290\text{nm}$ の範囲で前記有彩光発色が鮮明な赤色系(R)で、

あることを特徴とする請求項2に記載の流動性コロイド結晶体。

- [4] 前記分散質のコロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmの有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体が、波長400nm以下の紫外線照射下に特性反射スペクトルに基づく紫外線反射性を呈していることを特徴とする請求項1に記載の流動性コロイド結晶体。
- [5] 前記分散質のコロイド粒子が、体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmの有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散性の特定球状コロイド粒子からなる前記3次元コロイド粒子整合体が、波長800〜1500nmの赤外線照射下に特性反射スペクトルに基づく赤外線反射性を呈していることを特徴とする請求項1に記載の流動性コロイド結晶体。
- [6] 前記分散質のコロイド粒子が、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項1〜5の何れかに記載の流動性コロイド結晶体。
- [7] 分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が $30\mu\text{m}$ を超えない有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、コロイド粒子の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ電気伝導度で表して $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の帯電度を有する前記固-液コロイド分散体中における前記分散質球状コロイド粒子の周辺には、前記分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚(Δe)を有し、且つ前記分散質球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に格子状に整合する粒子配列構造体として流動性を呈する3次元コロイド粒子整合体を形成していることを特徴とする流動性コロイド結晶体(S-1)を調製し、
- 次いで、サスペンション(S-1)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝し乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成し、

次いで、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [8] 分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が130〜350nmである灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒である水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準濃度で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-2)を調製し、

次いで、サスペンション(S-2)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する特定球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [9] 分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が10〜130nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒である水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、前記分散質の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が $2000 \mu S/cm$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-3)を調製し、

次いで、サスペンション(S-3)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の

何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [10] 分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が350〜800nmである有機ポリマー又は無機ポリマーの単分散球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、分散質の体積基準で表す分散濃度が20%以上70%以下であり、且つ固-液分散体として電気伝導度が2000 μ S/cm以下である流動性コロイド結晶体(S-4)を調製し、

次いで、サスペンション(S-4)のグリーンシートを形成させ、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝して乾燥させて、縦・横方向に規則的に配列する前記球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ、

次いで、前記球状微粒子の屈折率(nP)とは異なり、重合体又は硬化体としての屈折率(nB)である重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させてなることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [11] バインダーが、 $|nP - nB| \geq 0.05$ なる関係を満足する透明性バインダーであることを特徴とする請求項7〜10の何れかに記載する球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [12] グリーンシートをステンレス製、フッ素樹脂製及びナイロン製から選ばれるメッシュ材で、且つ前記メッシュ材の前記深堀区分けが、目開き基準で表して1〜10mmで、アスペクト比が0.4〜0.8の範囲にある支持部材上に形成させることを特徴とする請求項7〜11の何れかに記載する球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [13] 単分散球状微粒子が、(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルスチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルスチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項7〜12の何れかに記載する球状微粒子の3次元粒子整合体の製造方法。

- [14] 分散質として体積基準で表す平均粒子径(d)が0.01〜30 μ mである有機ポリマ

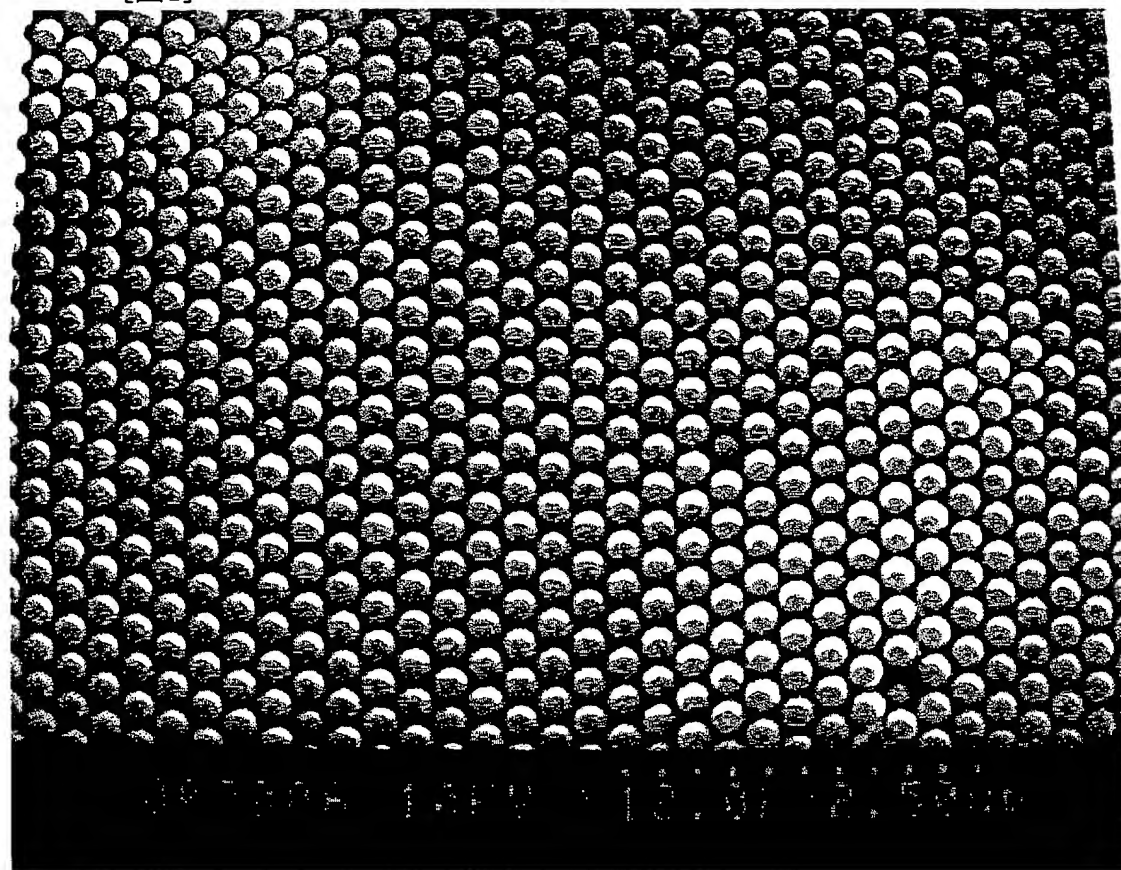
一又は無機ポリマーの単分散性の球状微粒子と、分散媒として水系又は溶解水を含む非水系の溶液とを含有し、前記分散質が体積基準濃度で表して20%以上で70%を超えない分散濃度で、且つ固-液分散体としての電気伝導度が $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である流動性コロイド結晶体(S-5)を調製させ、

ガラス板、プラスチック板、鋼板、アルミニウム板、ステンレス板、セラミックス板、木板、布地シートから選ばれる何れかの塗板上に前記流動性コロイド結晶体(S-5)を塗工させ、

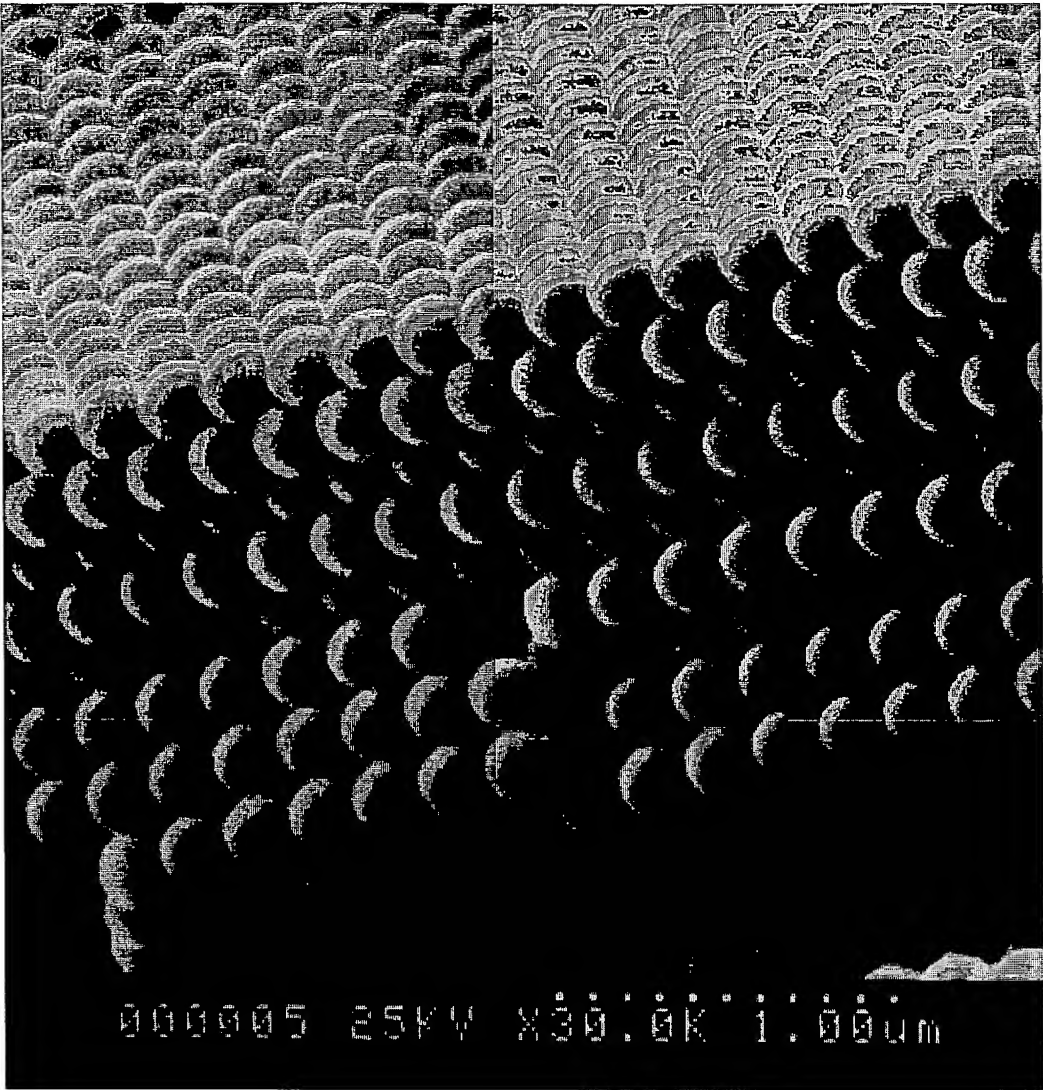
次いで、前記分散媒の氷点を超える温度雰囲気下に曝し乾燥させて、前記塗板上に縦・横方向に規則的に配列する球状微粒子の3次元粒子整合体を形成させ

次いで、重合性有機モノマー液、有機ポリマー液又は無機バインダー液の何れかを、前記3次元粒子整合体の表面及び3次元粒子配列の粒子間隙を満たすように塗布又は散布させた後、重合又は硬化させて前記球状微粒子の3次元粒子整合体を塗工膜としてバインダー固定させることを特徴とする球状微粒子の3次元粒子整合体塗工膜の製造方法。

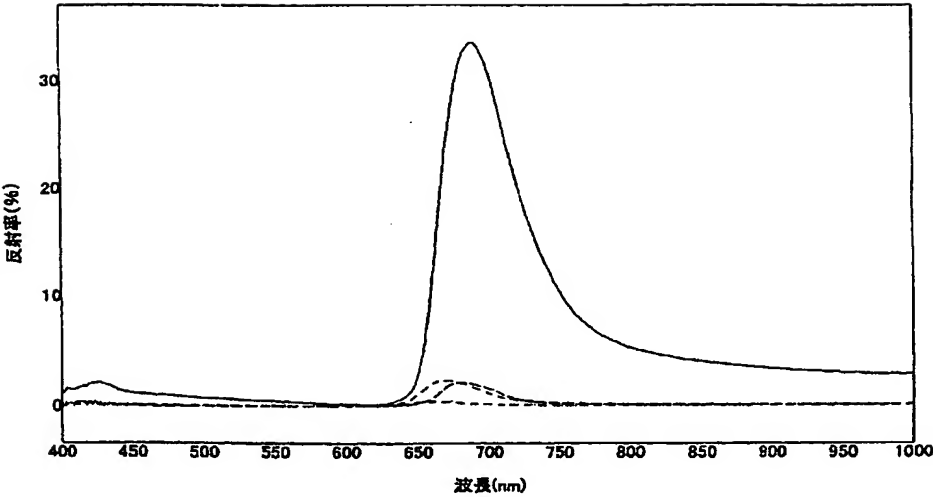
[図1]



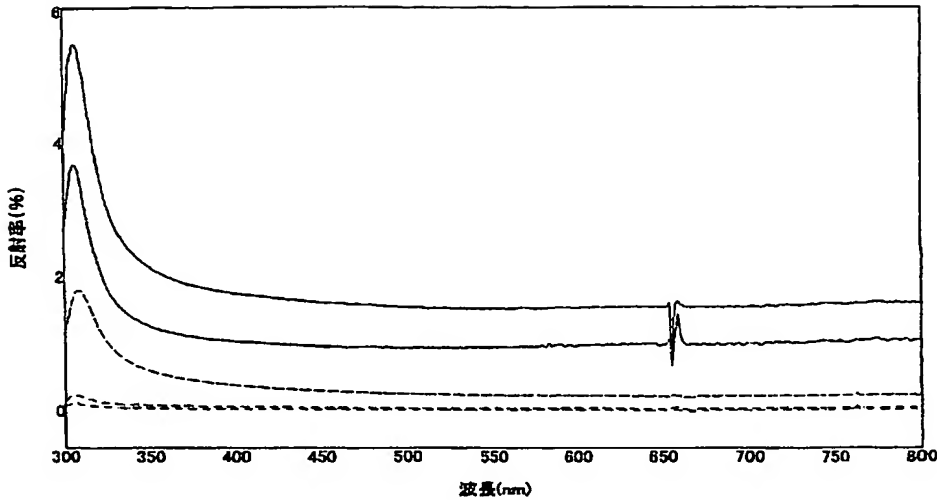
[図2]



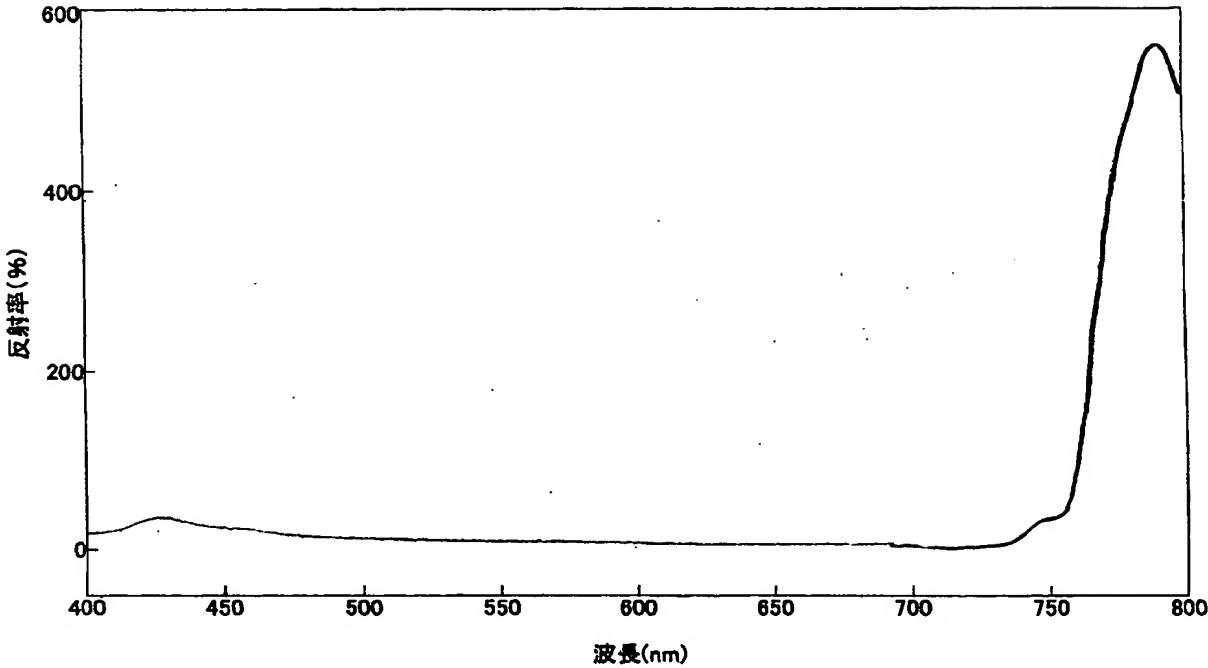
[図3]



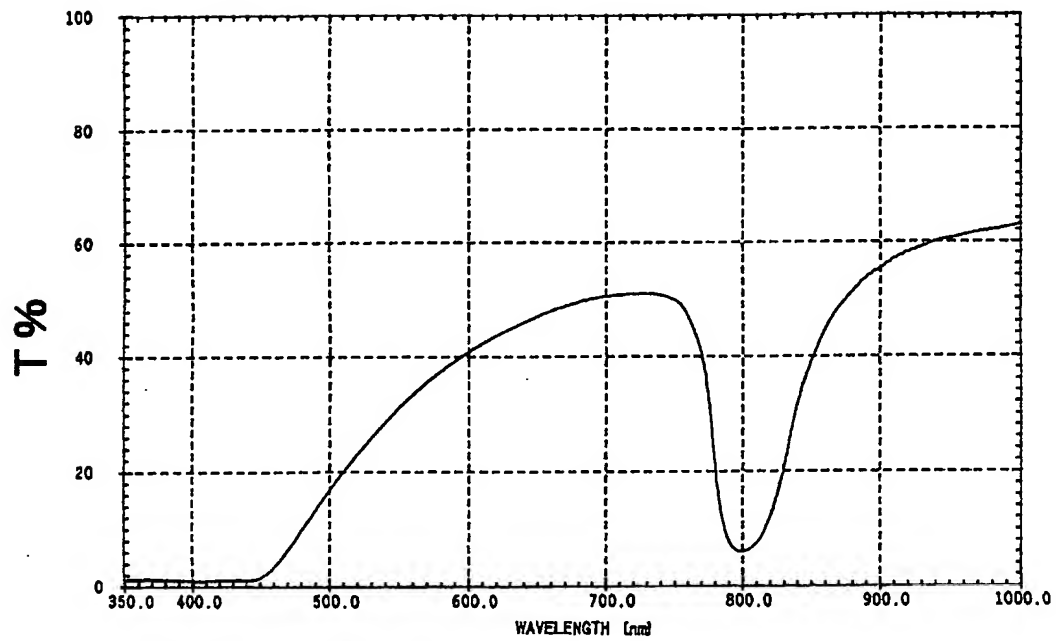
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G02B5/20, G02B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B5/20, G02B1/02, B01J19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Tetsuya YOSHIDA et al., "Tanbunsan Biryushi ni Okeru Kozoshoku Hasshoku Hoho", The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Gijutsu Hokoku (EID2002-131), 28 February, 2003 (28.02.03), Vol.102, No.698, pages 25 to 28	1-11, 13-14 12
Y A	Tetsuya YOSHIDA et al., "Acrylic Tanbunsan Biryushi no Hairetsu Seigyo ni yoru Kozoshoku Shikizai eno Oyo", Dai 11 Kai Polymer Zairyo Forum Yoshishu, 15 October, 2002 (15.10.02), pages 269 to 270	1-11, 13-14 12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2004 (14.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-128600 A (Takashi HONDA), 09 May, 2002 (09.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-6 7-11, 13-14 12
X Y A	JP 4-213334 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 04 August, 1992 (04.08.92), Full text; all drawings Particularly, Claim 1; Par. Nos. [0081] to [0083] (Family: none)	1-3, 6 4-5, 7-11, 13-14 12
Y A	JP 2003-98367 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Full text; all drawings; particularly, Par.. Nos. [0014] to [0015], [0024] & WO 03/27727 A1 & AU 2002332252 A1	7-11, 13-14 12
Y A	JP 2002-527335 A (ALLIEDSIGNAL INC.), 27 August, 2002 (27.08.02), Full text; all drawings; particularly, Claim 12 & WO 00/21905 A1 & EP 1121334 A1	7-11, 13-14 12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G02B 5/20, G02B 1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G02B 5/20, G02B 1/02, B01J 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	吉田 哲也 外、単分散微粒子における構造色発色方法、電子情報通信学会技術報告 (EID2002-131) 2003, 02, 28, Vol. 102, No. 698, p. 25-28	1-11, 13-14 12
Y A	吉田 哲也 外、アクリル単分散微粒子の配列制御による構造色色材への応用、第11回ポリマー材料フォーラム要旨集、2002. 10. 15, p. 269-270	1-11, 13-14 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

2 V

9 2 2 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-128600 A (本田 崇) 2002.05.09、全文、全図 (ファミリーなし)	1-6 7-11, 13-14 12
X Y A	JP 4-213334 A (日本石油化学株式会社) 1992.08.04、全文、全図 、特に、[請求項1]、[0081]-[0083] (ファミリーなし)	1-3, 6 4-5, 7-11, 13 -14 12
Y A	JP 2003-98367 A (バンドー化学株式会社) 2003.04.03、全文、全 図、特に、[0014]-[0015]、[0024] & WO 03/27727 A1 & AU 2002332252 A1	7-11, 13-14 12
Y A	JP 2002-527335 A (アライドシグナル インコーポレイテッド) 20 02.08.27、全文、全図、特に[請求項12] & WO 00/21905 A1 & EP 1121334 A1	7-11, 13-14 12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.